

09/830223

REC'D 10 DEC 1999

PCT/JP 99/05866

WIPO PCT

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

25.10.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月20日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第265716号

出 願 人

Applicant (s):

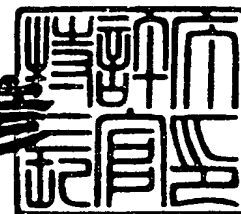
東洋紡績株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3081771

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN99-0618

【提出日】 平成11年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C 49/00

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

    【氏名】 形舞 祥一

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

    【氏名】 中嶋 孝宏

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

    【氏名】 田口 裕朗

【特許出願人】

    【識別番号】 000003160

    【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

    【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 000619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】中空成形品用ポリエステル及びその製造方法、並びにそのポリエステルを用いて製造された中空成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を用いることなく下記(1)式で表される活性パラメータを満たす触媒を用い、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートが下記(2)式で表される熱安定性指標を満たすようなポリエステル重合触媒を用いて重合された中空成形品用ポリエステル。

(1) 活性パラメータ (AP) :  $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$

(上記式中、APは所定の触媒を用いて275℃、0.1Torrの減圧度で固有粘度が $0.5 \text{dl g}^{-1}$ のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%添加する。)

(2) 熱安定性指標 (TD) :  $TD < 25(\%)$

(上記式中、TDは固有粘度 $0.6 \text{dl g}^{-1}$ のPET1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)を示す)

【請求項 2】 金属および／または金属化合物 1 種以上と、下記一般式 (1) および／または (2) の構造を含む化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物からなる触媒を用いて製造されることを特徴とする請求項 1 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 1】

Ar-O— (1)

【化 2】



(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【請求項 3】金属および／または金属化合物が、アルカリ金属および／またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項 4】アルカリ金属および／またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属および／またはそれらの化合物がLi, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 3 記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項 5】金属および／または金属化合物がAl, Ga, Tl, Pb, Biから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項 6】金属および／または金属化合物がTl, Pb, Biから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項 7】金属および／または金属化合物がSc, Y, Zr, Hf, Vから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項 8】金属および／または金属化合物がSc, Y, Zr, Hfから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項 9】金属および／または金属化合物がCr, Ni, Mo, Tc, Reから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項 10】金属および／または金属化合物がCr, Niから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項 11】金属および／または金属化合物がRu, Rh, Pd, Os, Ir, Ptから選

ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項12】金属および／または金属化合物がRu,Pdから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項13】金属および／または金属化合物がCu,Ag,Au,Cd,Hgから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項14】金属および／または金属化合物がCu,Agから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項15】金属および／または金属化合物がランタノイドから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項16】金属および／または金属化合物がLa,Ce,Sm,Eu,Gdから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項17】金属および／または金属化合物がインジウムおよび／またはその化合物である請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項18】金属および／または金属化合物がMn,Co,Znから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項19】金属および／または金属化合物がFe,Nb,Ta,Wから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

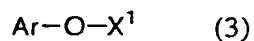
【請求項20】金属および／または金属化合物がFeおよび／またはその化合物である請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項21】金属および／または金属化合物がテルル、珪素、硼素および／またはそれらの化合物である請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

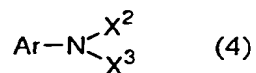
【請求項22】一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物がそれぞれ下記一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物である請求項

2 ～ 2 1 のいずれかに記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 3】



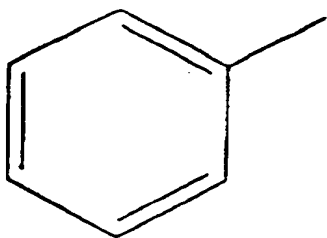
【化 4】



(式(3)～(4)中、Arはアリール基を表し、 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表す。)

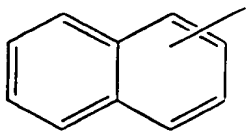
【請求項 2 3】一般式(3)および(4)のArが下記一般式(5)から(12)からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 5】



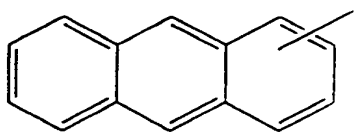
(5)

【化 6】



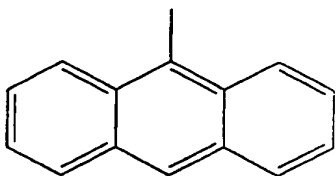
(6)

【化 7】



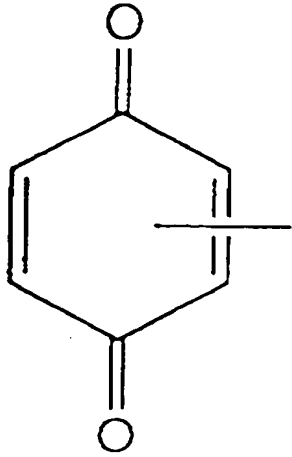
(7)

【化 8】



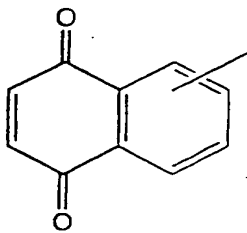
(8)

【化 9】



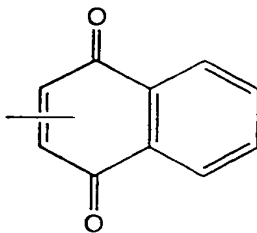
(9)

【化 1 0】



(10)

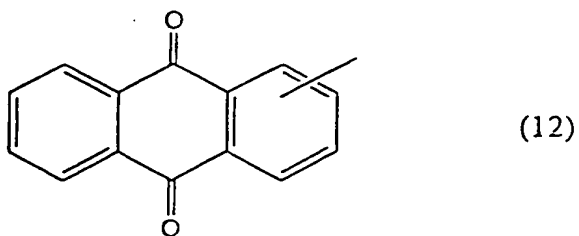
【化 1 1】



(11)

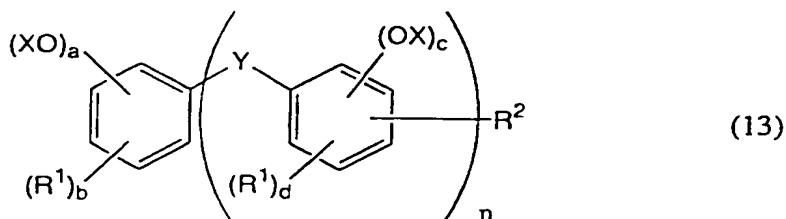


【化 1 2】

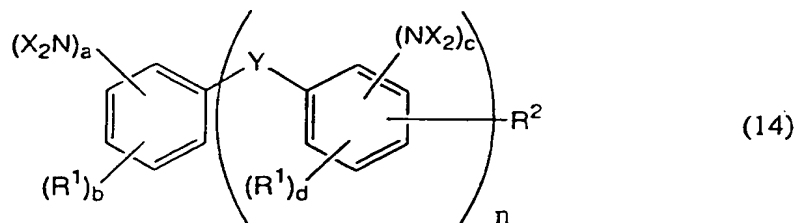


【請求項 2 4】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 1 3】



【化 1 4】

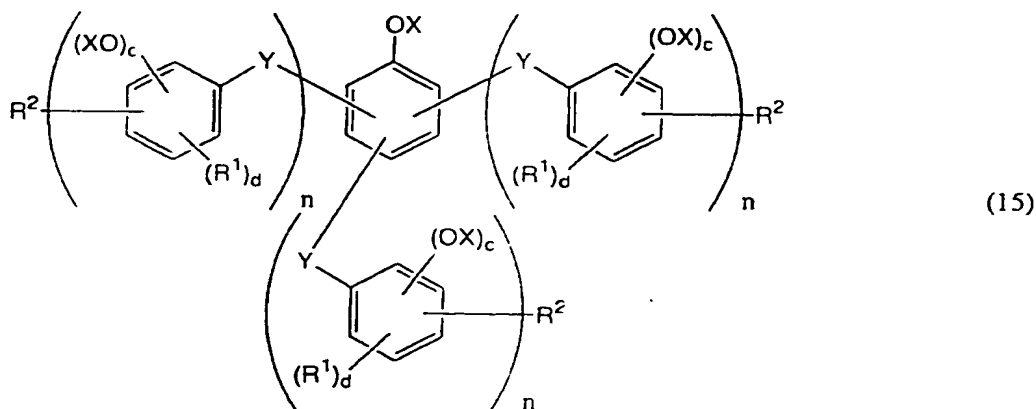


(式(13)～(14)中、各 $R^1$ は同じかまたは異なり、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基または

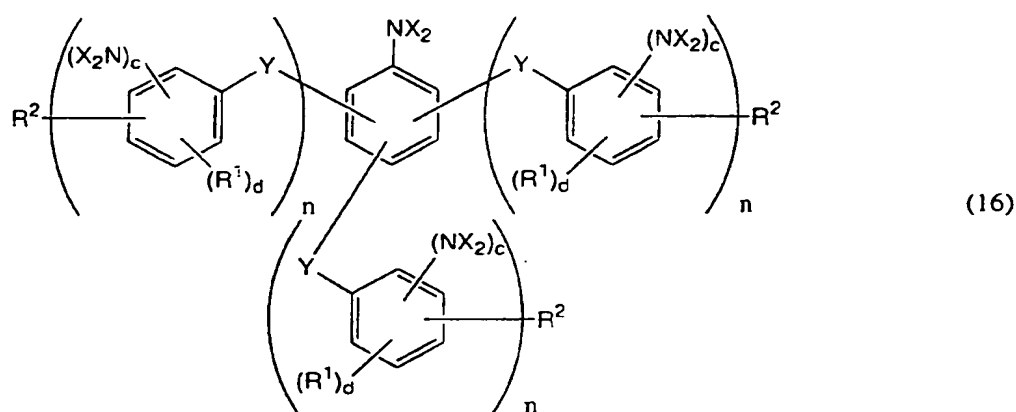
その置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 $R^2$ は同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-を表し、nは1から100の整数を表し、aおよびcは1から3の整数を表し、bおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。各dは同じでも異なってもよい。)

【請求項25】一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の中空成形品用ポリエステル。

【化15】



## 【化 1 6】

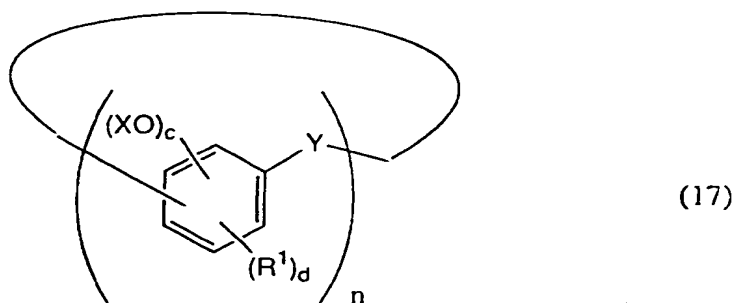


(式(15)～(16)中、各 $R^1$ は同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 $R^2$ は同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-を表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。各dは同じ

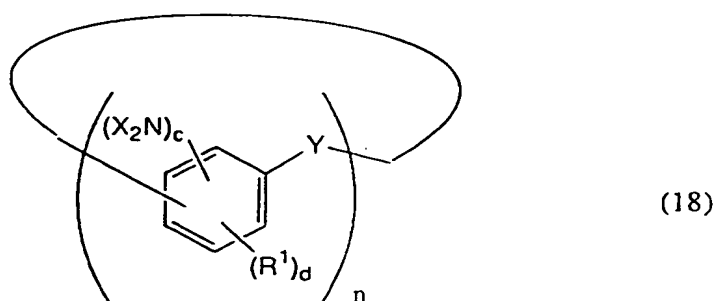
でも異なってもよい。)

【請求項 26】 一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 17】



【化 18】

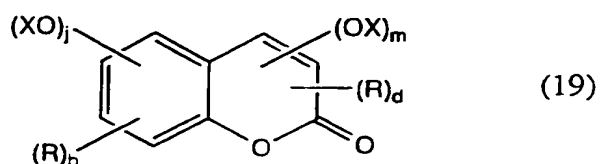


(式(17)~(18)中、各 $R^1$ は同じかまたは異なり、炭素原子数1~20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1~20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1~20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1~20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、

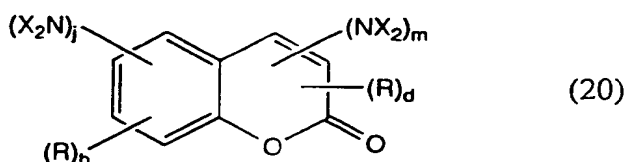
ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-を表し、nは1から100の整数を表し、cは1から3の整数を表し、dは0または1から3の整数を表す。ただし、1 ≤ c+d ≤ 4である。各dは同じでも異なってもよい。)

【請求項 2 7】 一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導体、または下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

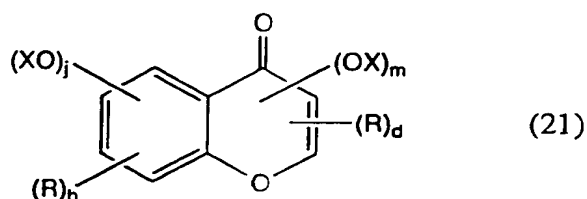
【化 1 9】



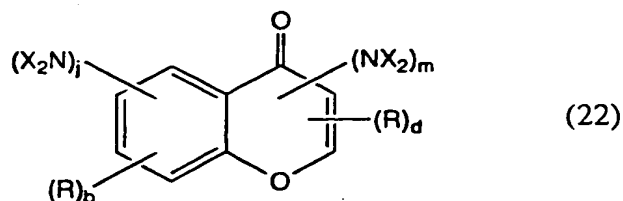
【化 2 0】



【化 2 1】



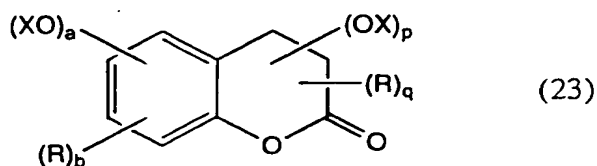
【化 2 2】



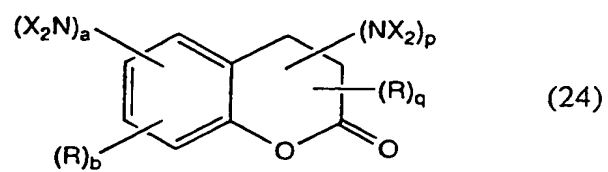
(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、jおよびbは0または1から3の整数を表し、mおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq m+d \leq 2$ 、 $1 \leq j+m \leq 5$ である。)

【請求項 2 8】一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、または下記一般式(27)および(28)で表されるようなイソクロマノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

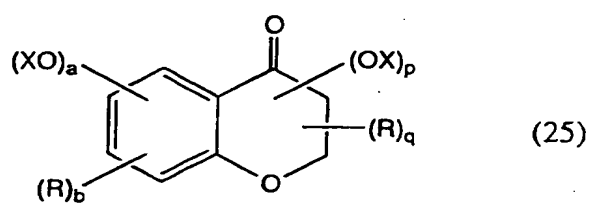
【化 2 3】



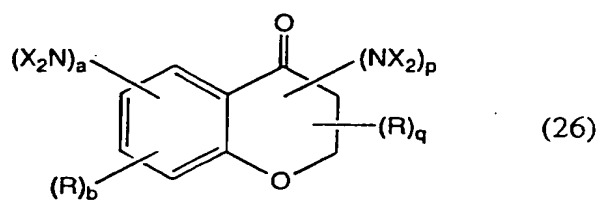
【化 2 4】



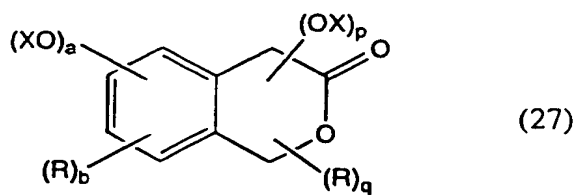
【化 2 5】



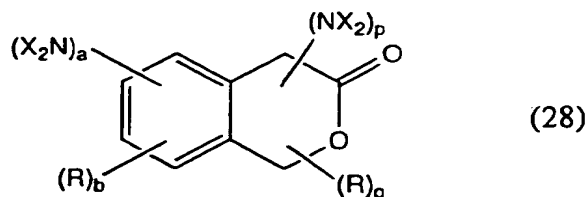
【化 2 6】



【化 2 7】



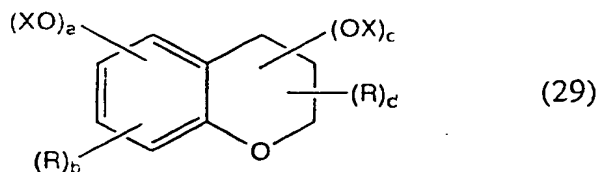
【化 28】



(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ である。)

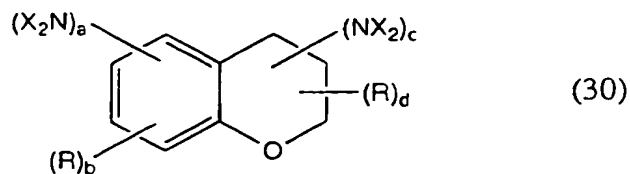
【請求項 29】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、または下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 29】

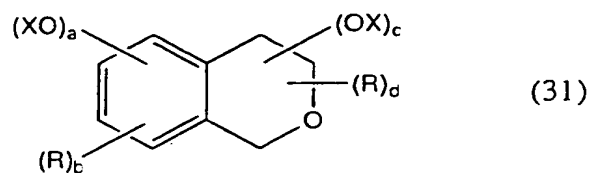




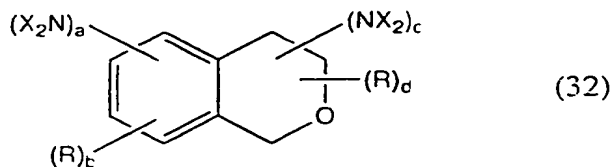
【化 3 0】



【化 3 1】



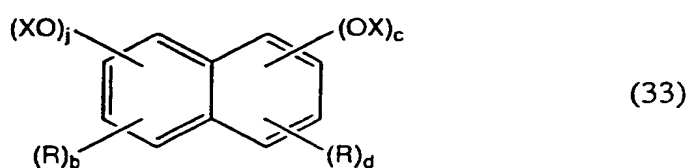
【化 3 2】



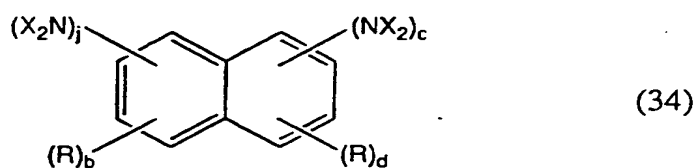
(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ である。)

【請求項 30】 一般式(3) および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 3 3】

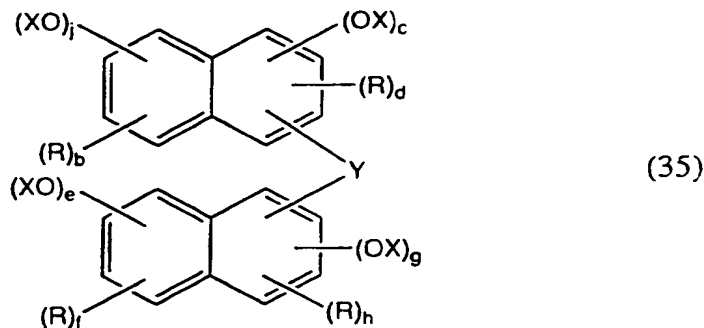


【化 3 4】

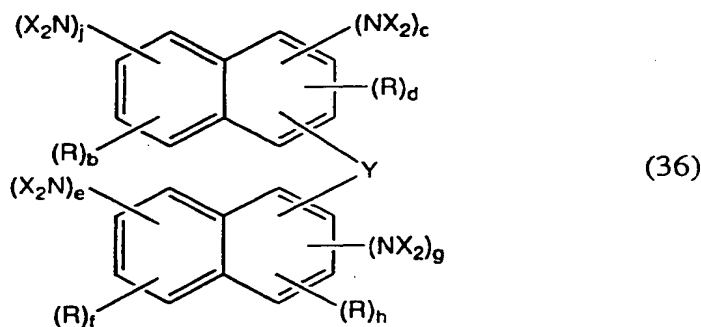


(式(33)～(34)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数 1～20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数 1～20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。)

## 【化 3 5】



## 【化 3 6】

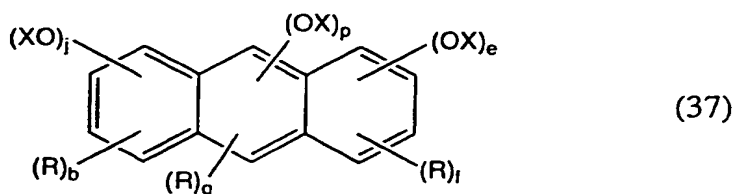


(式(35)～(36)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、Yは直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-を表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0

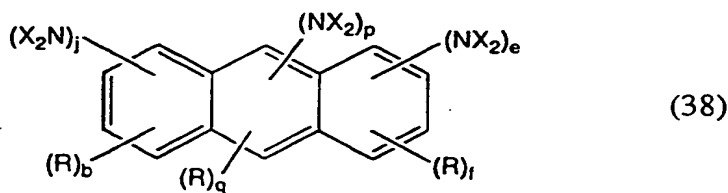
または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq j+c+e+g \leq 12$ である。)

【請求項 3 1】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 3 7】



【化 3 8】

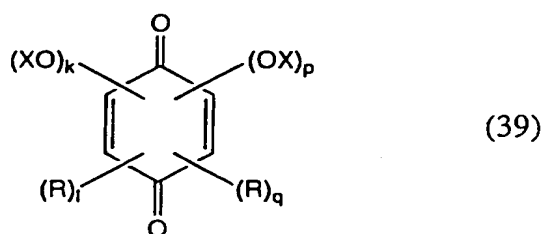


(式(37)～(38)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、e

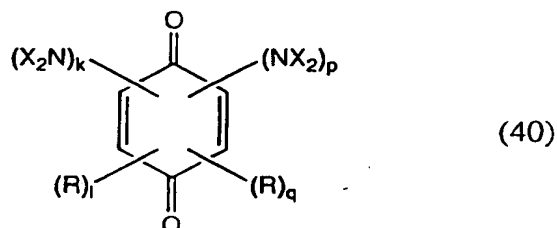
、およびfは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq j+p+e \leq 8$ である。)

【請求項 3 2】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 3 9】



【化 4 0】

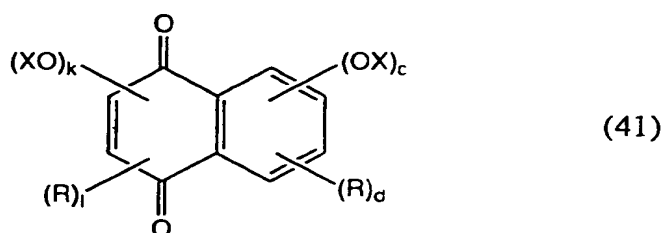


(式(39)～(40)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、k、l、p

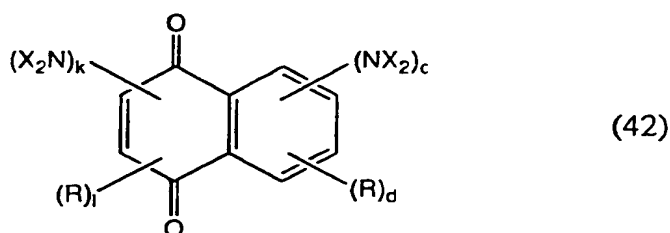
、およびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $1 \leq k+p \leq 4$ である。)

【請求項 3 3】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノ誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 4 1】



【化 4 2】

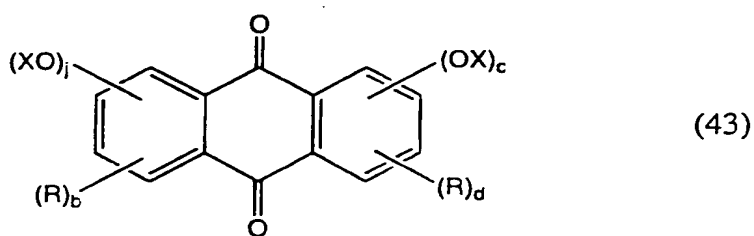


(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、kおよびl

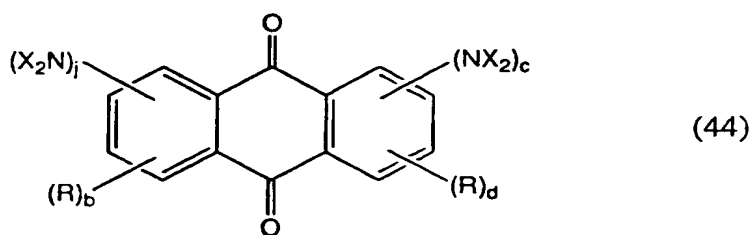
は0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+1 \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq k+c \leq 5$ である。）

【請求項 3 4】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 4 3】



【化 4 4】

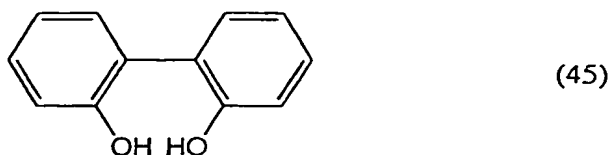


(式(43)～(44)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c

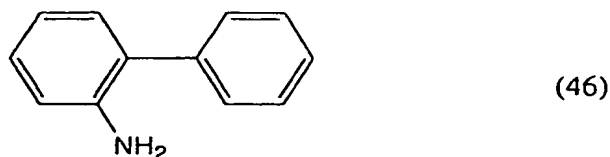
、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。)

【請求項 3 5】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、または下記式(46)で表される2-アミノビフェニルおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 4 5】



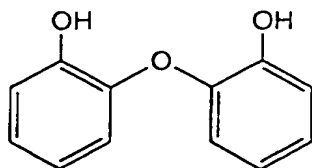
【化 4 6】



【請求項 3 6】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール)、または下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール) およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

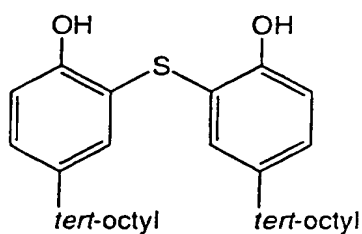


【化 4 7】



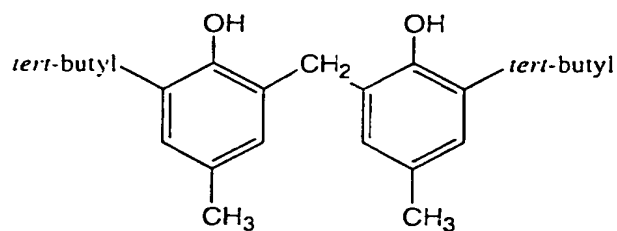
(47)

【化 4 8】



(48)

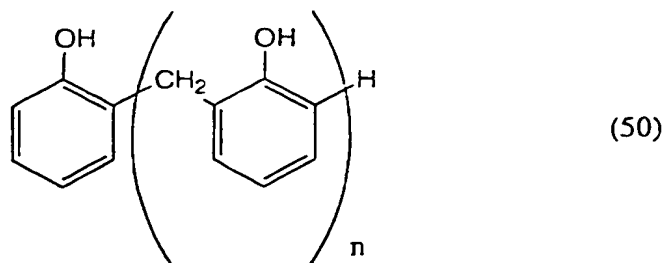
【化 4 9】



(49)

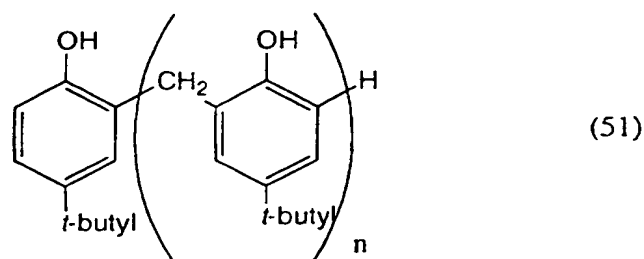
【請求項 3 7】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物（2から100量体までの混合物）、または下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物（2から100量体までの混合物）およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 50】



(式(50)中、 $n$ は1から99の任意の整数を表す。)

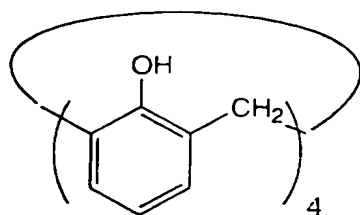
【化 51】



(式(51)中、 $n$ は1から99の任意の整数を表す。)

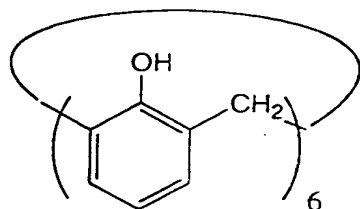
【請求項 38】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 5 2】



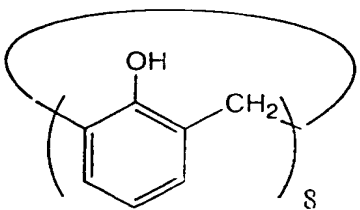
(52)

【化 5 3】



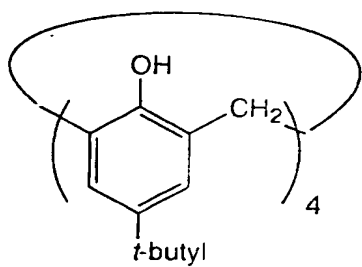
(53)

【化 5 4】



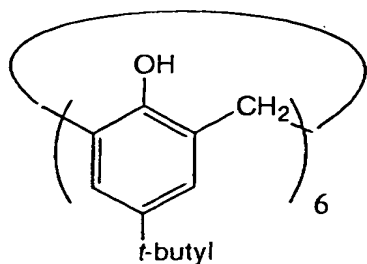
(54)

【化 5 5】



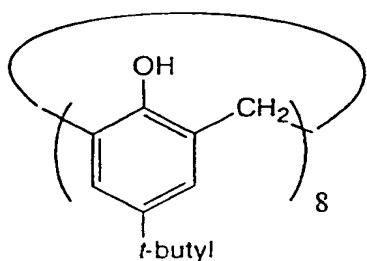
(55)

【化 5 6】



(56)

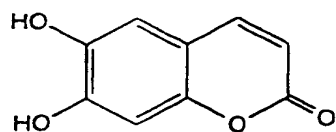
【化 5 7】



(57)

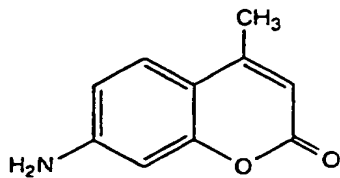
【請求項 3 9】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(58)で表されるエスクレチン、または下記式(59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 5 8】



(58)

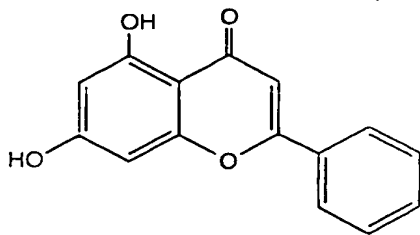
【化 5 9】



(59)

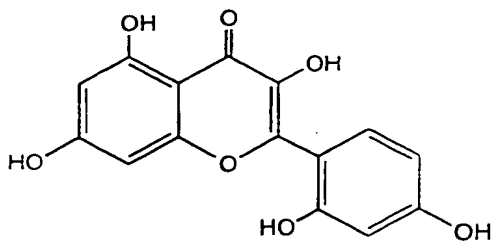
【請求項 4 0】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、または下記式(62)で表される2-アミノクロモンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれた化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 6 0】



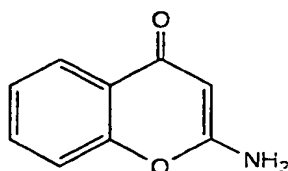
(60)

【化 6 1】



(61)

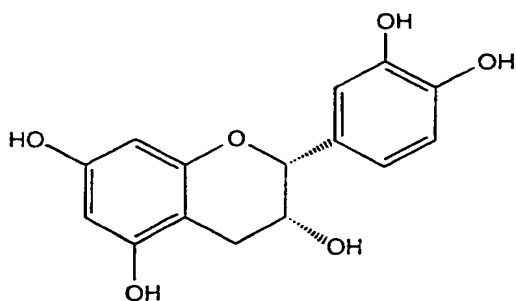
【化 6 2】



(62)

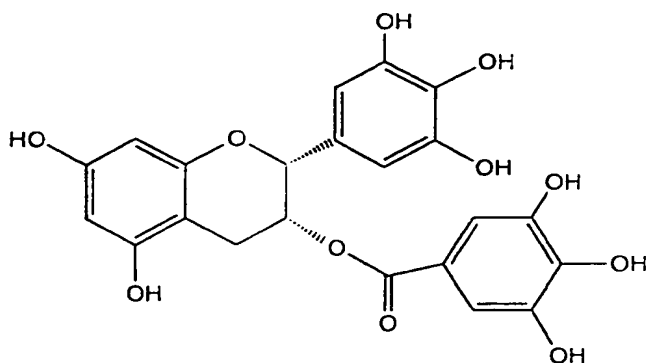
【請求項 4 1】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 6 3】



(63)

【化 6 4】

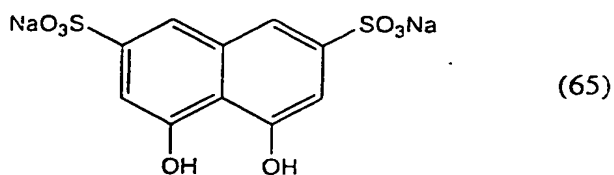


(64)

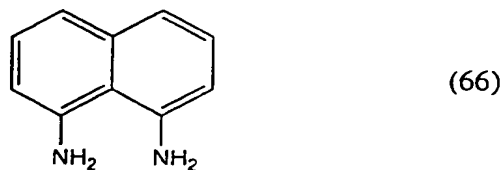
【請求項 4 2】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナ

トリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2記載の中空成形品用ポリエステル。

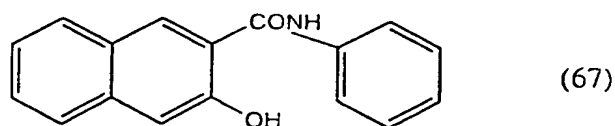
【化 6 5】



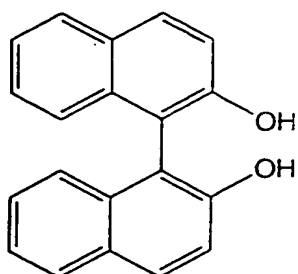
【化 6 6】



【化 6 7】

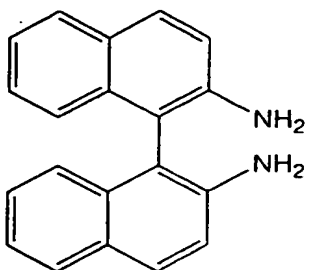


【化 68】



(68)

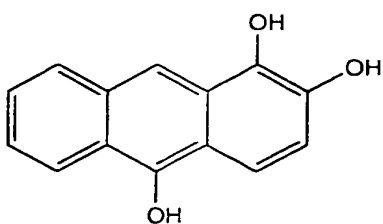
【化 69】



(69)

【請求項 43】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の中空成形品用ポリエステル。

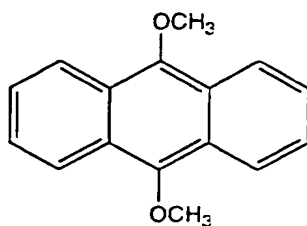
【化 70】



(70)

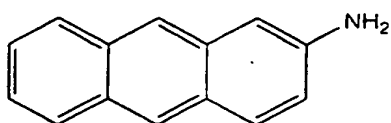


【化 7 1】



(71)

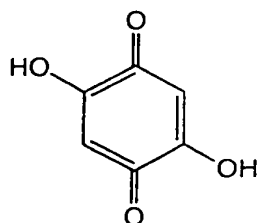
【化 7 2】



(72)

【請求項 4 4】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

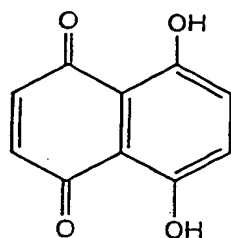
【化 7 3】



(73)

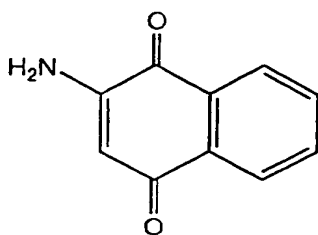
【請求項 4 5】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 7 4】



(74)

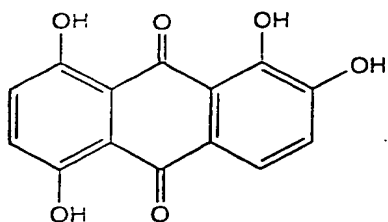
【化 7 5】



(75)

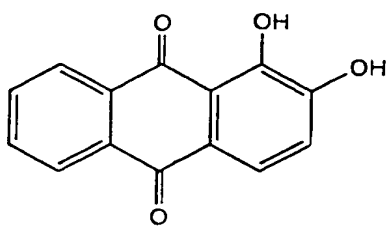
【請求項 4 6】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー-25およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の中空成形品用ポリエステル。

【化 7 6】



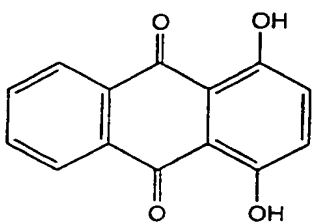
(76)

【化 77】



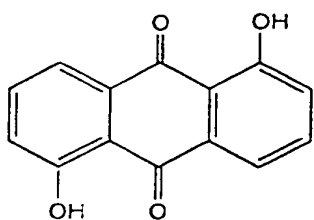
(77)

【化 78】



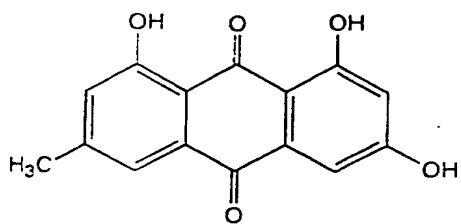
(78)

【化 79】



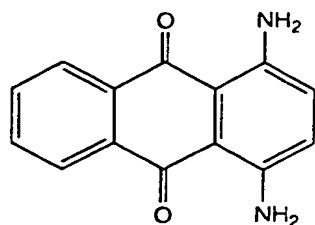
(79)

【化 80】



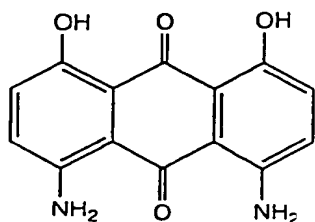
(80)

【化 8 1】



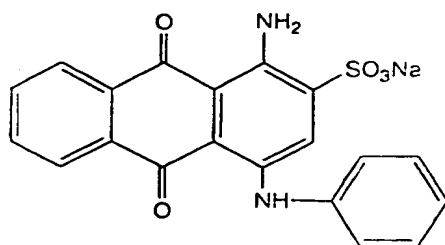
(81)

【化 8 2】



(82)

【化 8 3】



(83)

【請求項 4 7】 ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物 2 種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造されることを特徴とする中空成形品用ポリエステル。

【請求項 4 8】 極限粘度が 0.70～0.90 dl/g、共重合された DEG 量がグリコール成分の 1.5～5.0 モル% および密度が 1.37 g/cm<sup>3</sup> 以上である請求項 1～4 7 のいずれかに記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項 4 9】 アセトアルデヒド含量が 10 ppm 以下、環状 3 量体含量が 0.35 重量% 以下である請求項 1～4 7 記載の中空成形品用ポリエステル。

【請求項 50】請求項 1～49 のいずれかに記載の中空成形品用ポリエステル  
の製造方法。

【請求項 51】ポリエステルを製造する際に、アンチモン化合物をアンチモン  
原子としてポリエステルに対して 50ppm 以下の量で添加することを特徴とする  
請求項 50 に記載の中空成形品用ポリエステルの製造方法。

【請求項 52】ポリエステルを製造する際に、ゲルマニウム化合物をゲルマ  
ニウム原子としてポリエステルに対して 20ppm 以下の量で添加することを特徴と  
する請求項 50 に記載の中空成形品用ポリエステルの製造方法。

【請求項 53】請求項 1～49 のいずれかに記載の中空成形品用ポリエステ  
ルを用いて製造された中空成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明性および耐熱性に優れた中空成形品を与えるポリエステル及び  
その製造方法、並びにそのポリエステルを用いて製造された中空成形品に関する  
ものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下単に「PET」と略称す  
る）およびポリエチレンナフタレート（以下単に「PEN」と略称する）はその優れ  
た透明性、機械的強度、耐熱性、ガスバリアー性等の特性により炭酸飲料、ジュ  
ース、ミネラルウォーター等の容器の素材として採用されておりその普及はめざま  
しいものがある。

【0003】

一般にこのような用途に使用されるポリエステルは、重縮合触媒としてゲルマニ  
ウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物およびこれらの混合物などを用い  
て製造される。前記の触媒の中で、アンチモン触媒は価格が低いことから繊維や  
フィルム用のポリエステルの製造するさいの触媒として使用されている。しかし  
、ゲルマニウム化合物やチタン化合物を触媒として用いた場合に比べて、得られ

たポリエステル結晶化速度が速く、透明性の優れた中空成形品を得ることが非常に困難である。

【0004】

これらの問題点を解決するため、重縮合触媒としてゲルマニウム化合物やこれとチタン化合物の混合物が使用されているが、高価なゲルマニウム化合物を使用するとポリエステルのコストが高くなるという欠点がある。またテトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物を用いて製造されたポリエステルは熔融成形時に熱劣化を受けやすく、また著しく着色するという問題点を有する。

【0005】

このような問題点を解決する方法として、例えば特開平6-279579号公報では、アンチモン化合物とリン化合物の使用量比を規定することにより透明性を改良される方法が開示されている。しかしながら、この方法で得られたポリエステルからの中空成形品の透明性は、十分なものではない。

【0006】

また、特開平10-36495号公報には、三酸化アンチモン、リン酸およびスルホン酸化合物を使用して透明性に優れたポリエステルの連続製造法が開示されている。しかしながら、このような方法で得られたポリエステルは熱安定性が悪く、得られた中空成形品のアセトアルデヒド含量が高くなり問題である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような問題を解決し、透明性及び耐熱性が優れた中空成形品が得られ、かつ、安価な中空成形品用ポリエステル及びその製造方法、並びにそのポリエステルを用いて製造された中空成形品を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、次に示すような特性を有する触媒、すなわち、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を用いることなく下記(1)式で表される活性パラメータを満たす触媒であり、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートが下記(2)式で表さ

れる熱安定性指標を満たすような触媒であれば、その触媒を用いて重合したポリエステルは溶融成形時の熱劣化を効果的に抑制できることを見いだした。さらには、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物のようにもともとポリエステル重合の触媒活性が低いものにある特定の化合物を共存させることで、驚くべき事に重合触媒として十分な活性を持つようになり、さらに、本触媒はアンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を全く用いずとも式(1)および(2)の特性を満足する触媒となり、得られたポリエステルは透明性および耐熱性および耐熱性に優れた中空成型品を与えることを見出し、本発明に到達した。

## 【0009】

(1) 活性パラメータ (AP) :  $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$

(上記式中、APは所定の触媒を用いて275℃、0.1Torrの減圧度で固有粘度が0.5dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテレフタレート重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%添加する。)

## 【0010】

(2) 熱安定性指標 (TD) :  $TD < 25(\%)$

(上記式中、TDは固有粘度0.6dlg<sup>-1</sup>のPET1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)を示す)

## 【0011】

また、この場合において、極限粘度が0.70~0.90dl/g、共重合されたDEG量がグリコール成分の1.5~5.0モル%および密度が1.37g/cm<sup>3</sup>以上であることができる。

## 【0012】

また、この場合において、アセトアルデヒド含量が10ppm以下、環状3量体

含量が0.35重量%以下であることができる。

【0013】

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物のように重合触媒として活性をほとんど有していないか、もしくは有していても十分な活性ではない金属化合物と特定の化合物を組み合わせた触媒を用いて重合された中空成型品用ポリエステル及びその製造方法、並びにそのポリエステルを用いて製造された中空成形品を提供する。また本発明は、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造された中空成型品用ポリエステル及びその製造方法、並びにそのポリエステルを用いて製造された中空成形品を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明はアンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒からなる透明性および耐熱性の優れた中空成型品用ポリエステル及びその製造方法、並びにそのポリエステルを用いて製造された中空成形品に関するものである。

【0015】

本発明のポリエステルを重合する際に用いられる重合触媒を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属の他にこれらの化合物から選ばれる一種もしくは二種以上の化合物であれば特に限定はされないが、例えば、これらの金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽



和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*iso*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*t*-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物の中でも、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, In, Tl, Pb, Bi, Zr, Hf, Sc, Y, La, Ce, Sm, Eu, Gd、またはそれらの化合物が好ましい。

## 【0016】

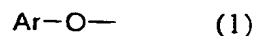
これらアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モルの範囲であることである。

## 【0017】

本発明のポリエステルを重合する際に用いられる重合触媒を構成する特定の化合物とは、下記一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物である。

## 【0018】

【化 8 4】



【0 0 1 9】

【化 8 5】



【0 0 2 0】

(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【0 0 2 1】

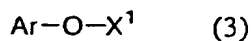
本発明のポリエステルを重合する際に用いられる重合触媒を構成する特定の化合物は一般式(1)、(2)の双方を備えた、例えばアミノフェノール類等のような芳香族にNとOの双方が結合された化合物やその誘導体であってもよい。

【0 0 2 2】

本発明のポリエステルを重合する際に用いられる重合触媒において特定の化合物として使用される一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物としては、詳しくは、下記一般式(3)および／または(4)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

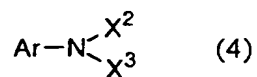
【0 0 2 3】

【化 8 6】



【0 0 2 4】

【化 8 7】

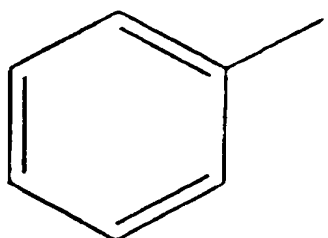


【0 0 2 5】

(式(3)～(4)中、 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Arは下記一般式(5)から(12)などに例示されるアリール基を表す。)

【0 0 2 6】

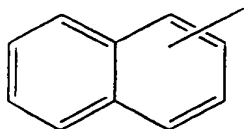
【化 8 8】



(5)

【0 0 2 7】

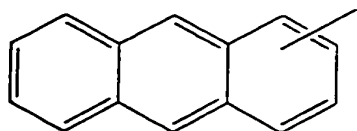
【化 8 9】



(6)

【0 0 2 8】

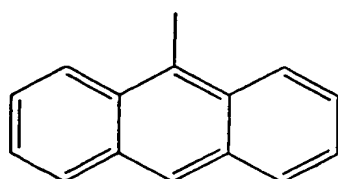
【化 9 0】



(7)

【0 0 2 9】

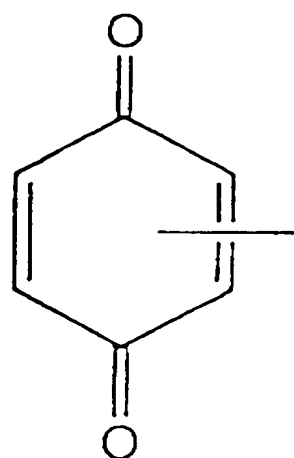
【化 9 1】



(8)

【0 0 3 0】

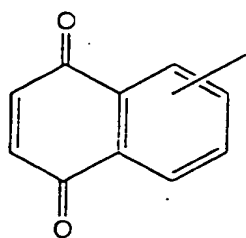
【化 9 2】



(9)

【0 0 3 1】

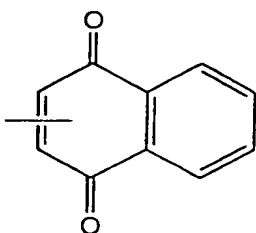
【化 9 3】



(10)

【0 0 3 2】

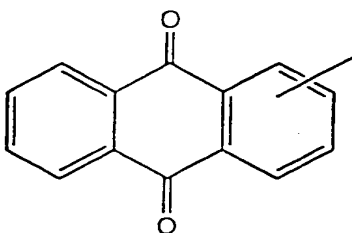
【化 9 4】



(11)

【0 0 3 3】

【化 9 5】



(12)

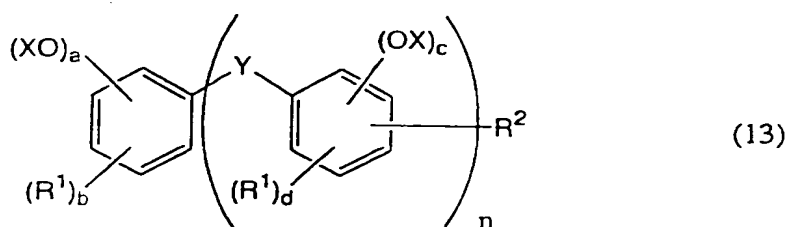
【0 0 3 4】

Arが一般式(5)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、または下記一般式(17)および(18)で表されるような環

状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体などが挙げられ、これらのうち直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物、または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体が好ましい。さらに、直線状フェノール化合物または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体のなかでも、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、下記式(46)で表される2-アミノビフェニル、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物(2から100量体までの混合物)、下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物(2から100量体までの混合物)、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

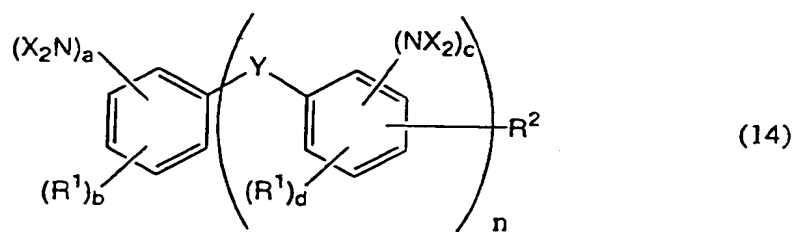
【 0 0 3 5 】

【 化 9 6 】



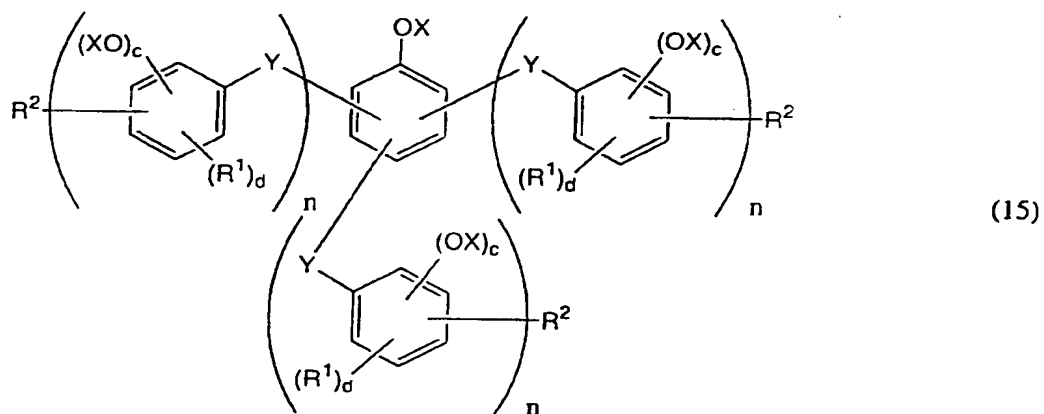
【 0 0 3 6 】

【化 9 7】



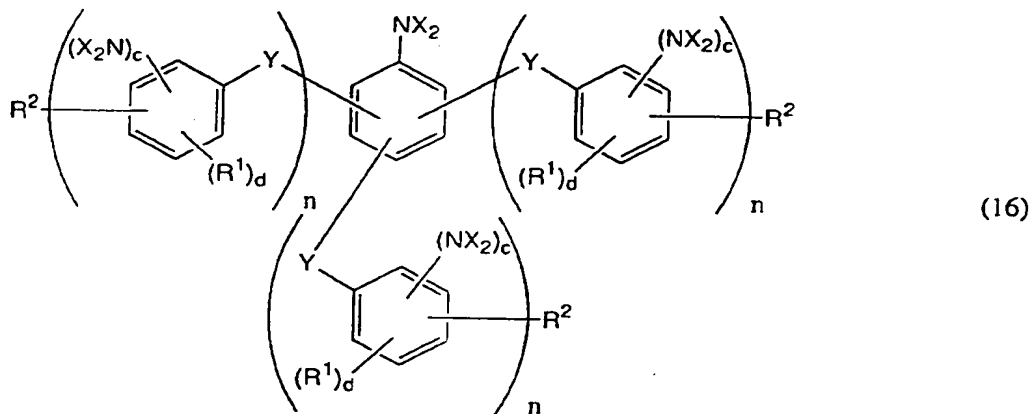
【0037】

【化 9 8】



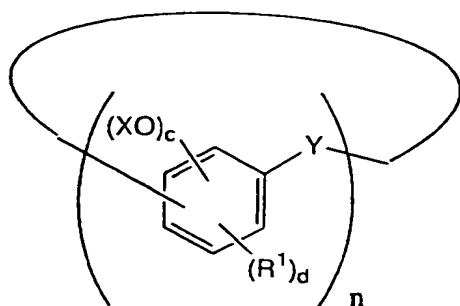
【0038】

【化 9 9】



【0039】

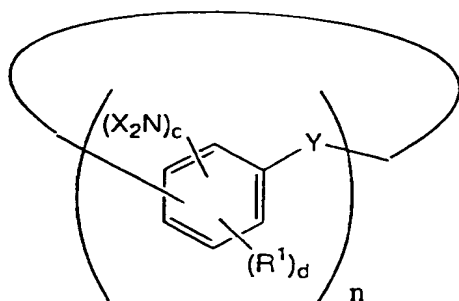
【化100】



(17)

【0040】

【化101】



(18)

【0041】

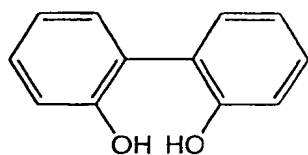
(式(13)～(18)中、各 $R^1$ は同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 $R^2$ は同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスル



ホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-などを表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0042】

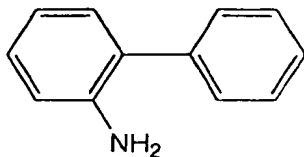
【化102】



(45)

【0043】

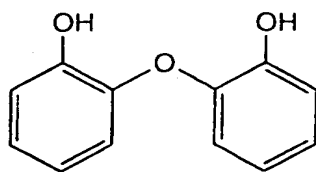
【化103】



(46)

【0044】

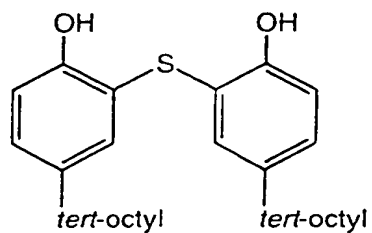
【化 104】



(47)

【0045】

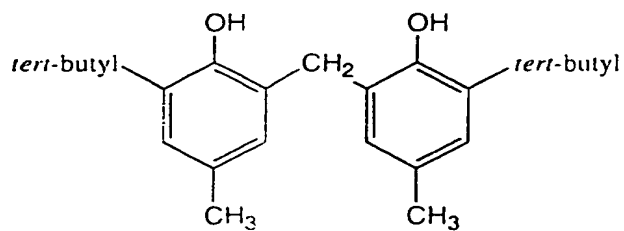
【化 105】



(48)

【0046】

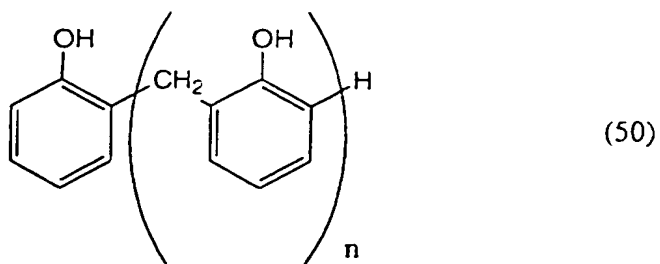
【化 106】



(49)

【0047】

【化 107】

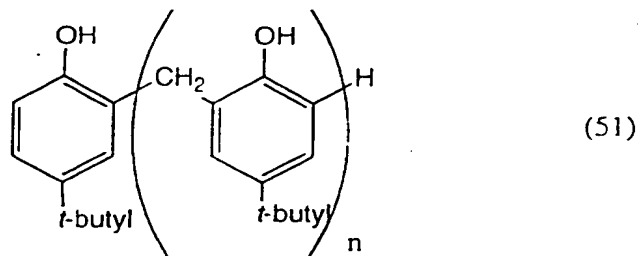


【0048】

(式(50)中、 $n$ は1から99の任意の整数を表す。)

【0049】

【化 108】

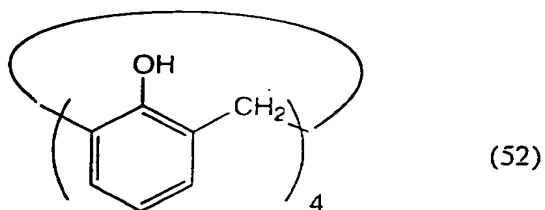


【0050】

(式(51)中、 $n$ は1から99の任意の整数を表す。)

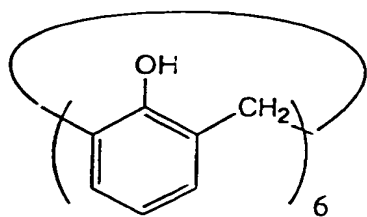
【0051】

【化 109】



【0052】

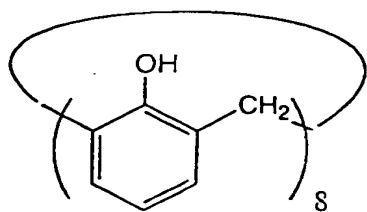
【化 1 1 0】



(53)

【0 0 5 3】

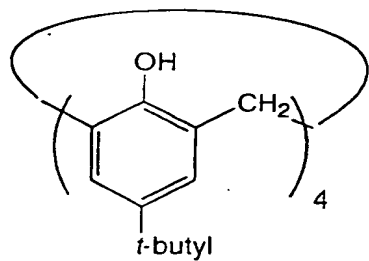
【化 1 1 1】



(54)

【0 0 5 4】

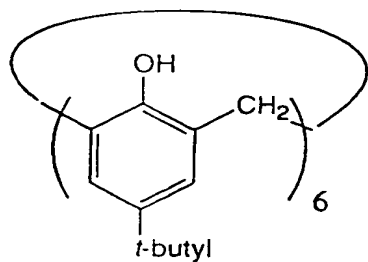
【化 1 1 2】



(55)

【0 0 5 5】

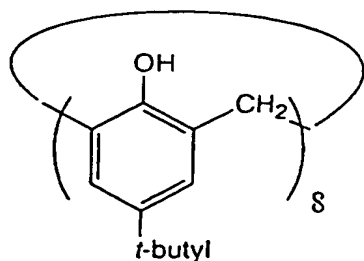
【化 1 1 3】



(56)

【0056】

【化114】



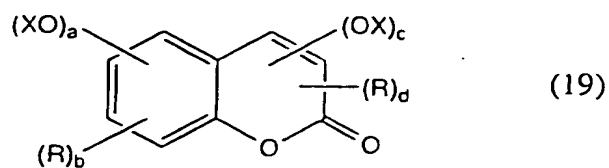
(57)

【0057】

Arが一般式(5)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物のその他の例としては、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導体、下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、下記一般式(27)および(28)で表されるようなイソクロマノン誘導体、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体などの複素環式化合物などが挙げられ、これらのうちクマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体が好ましい。クマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体のなかでも、下記式(58)で表されるエスクレチン、下記式(59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリン、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、下記式(62)で表される2-アミノクロモン、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

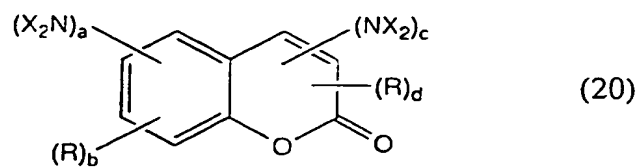
【0058】

【化 1 1 5】



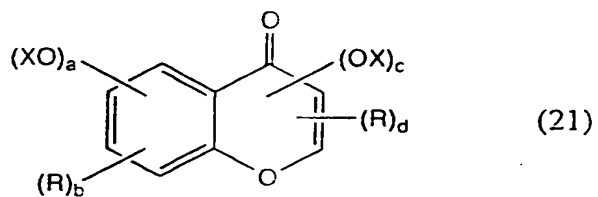
【0 0 5 9】

【化 1 1 6】



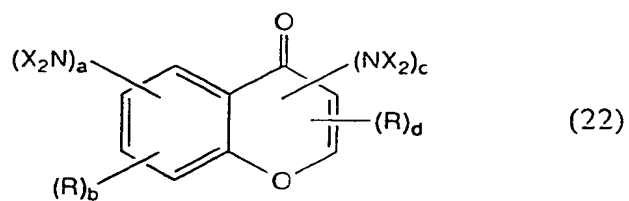
【0 0 6 0】

【化 1 1 7】



【0 0 6 1】

【化 1 1 8】



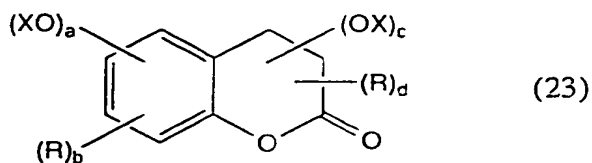
【0 0 6 2】

(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロ

ゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、jおよびbは0または1から3の整数を表し、mおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq m+d \leq 2$ 、 $1 \leq j+m \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

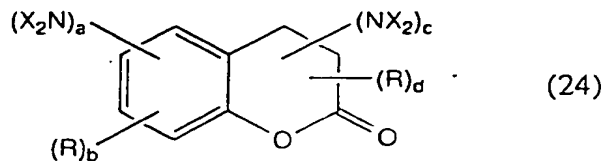
【0063】

【化119】



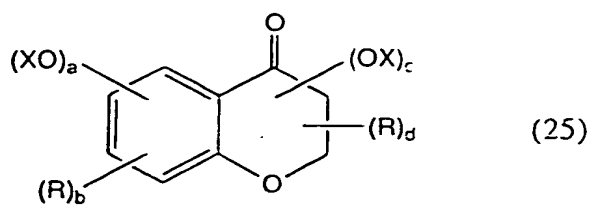
【0064】

【化120】



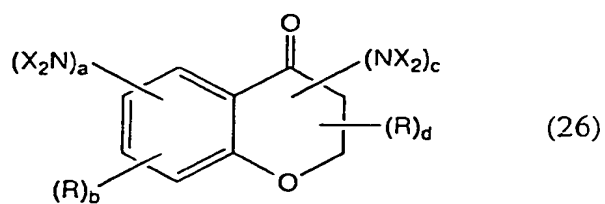
【0065】

【化 1 2 1】



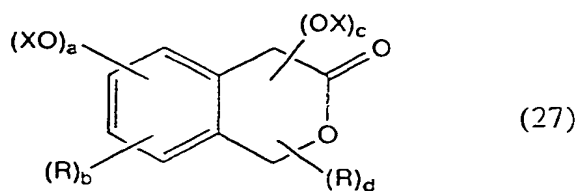
【0 0 6 6】

【化 1 2 2】



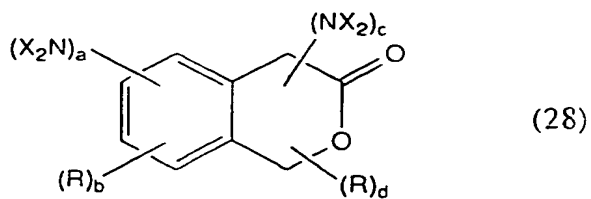
【0 0 6 7】

【化 1 2 3】



【0 0 6 8】

【化 1 2 4】



【0 0 6 9】

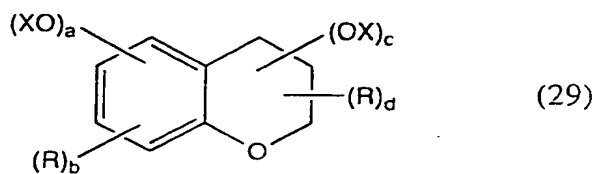
(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロ



ゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

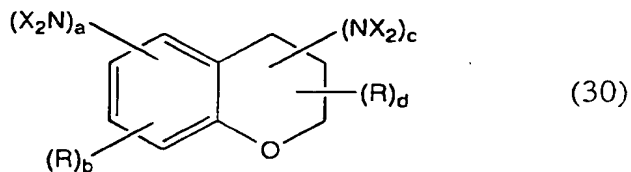
【0070】

【化125】



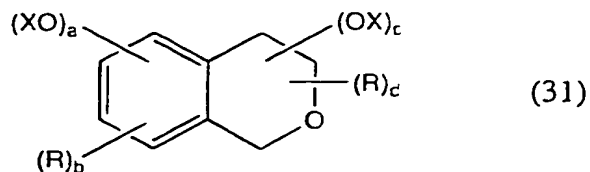
【0071】

【化126】



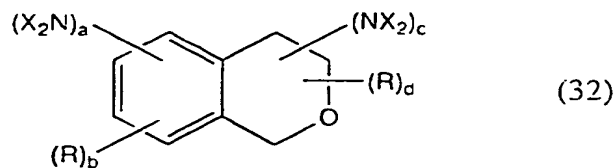
【0072】

【化 1 2 7】



【0 0 7 3】

【化 1 2 8】

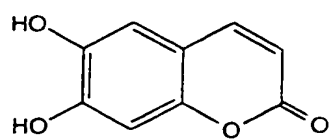


【0 0 7 4】

(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0 0 7 5】

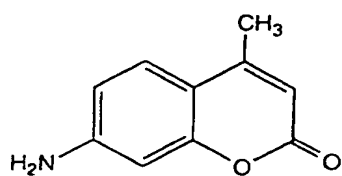
【化 1 2 9】



(58)

【0 0 7 6】

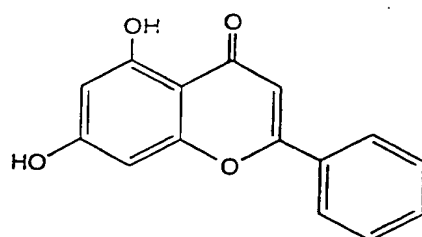
【化 1 3 0】



(59)

【0 0 7 7】

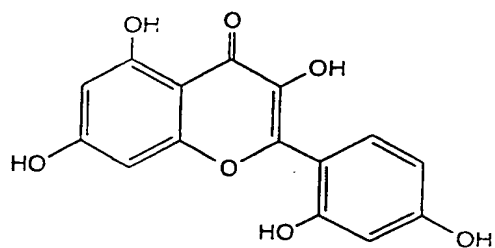
【化 1 3 1】



(60)

【0 0 7 8】

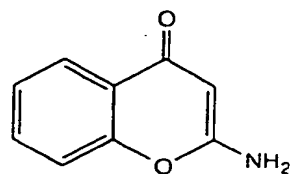
【化 1 3 2】



(61)

【0079】

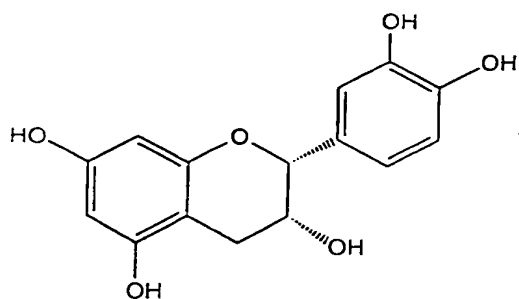
【化133】



(62)

【0080】

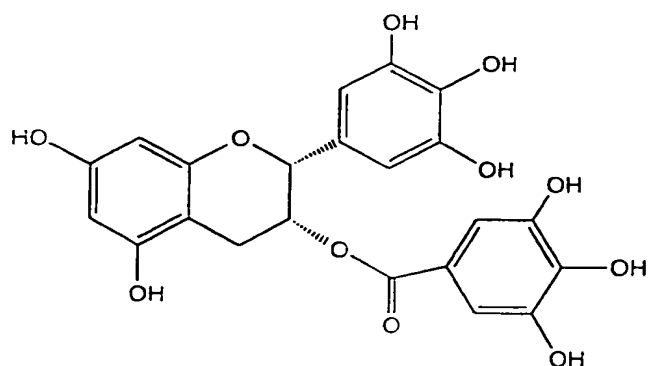
【化134】



(63)

【0081】

【化135】



(64)

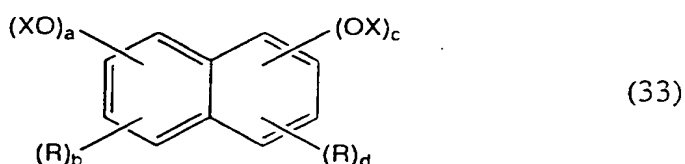
【0082】

Arが一般式(6)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体

、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウムまたは1,8-ジアミノナフタレンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

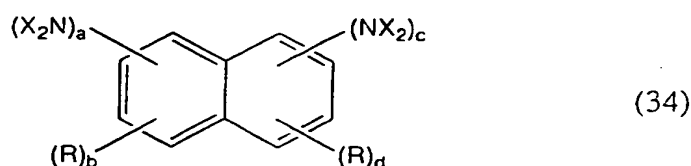
【 0 0 8 3 】

【 化 1 3 6 】



【 0 0 8 4 】

【 化 1 3 7 】



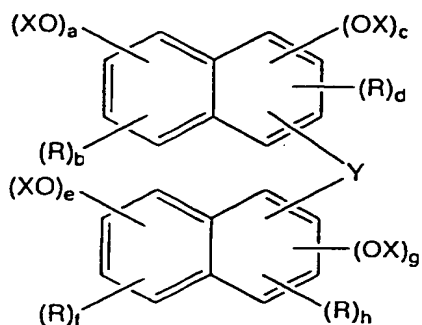
【 0 0 8 5 】

(式(33)~(34)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、

各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0086】

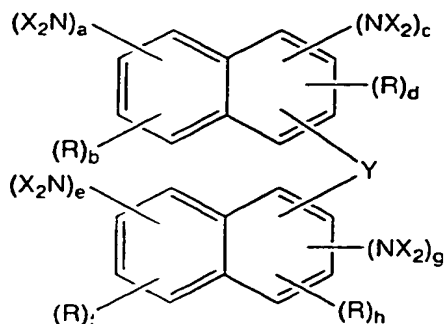
【化138】



(35)

【0087】

【化139】



(36)

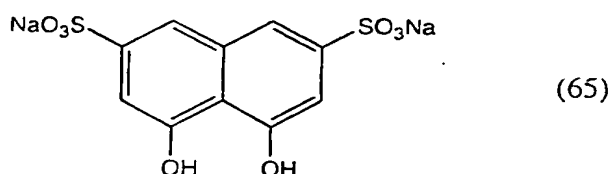
【0088】

(式(35)~(36)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロ

ゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Yは直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-などを表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq j+c+e+g \leq 12$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

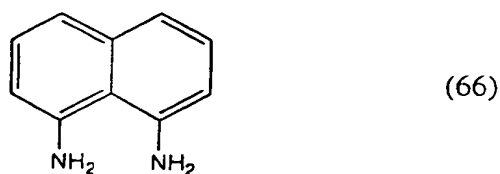
【0089】

【化140】



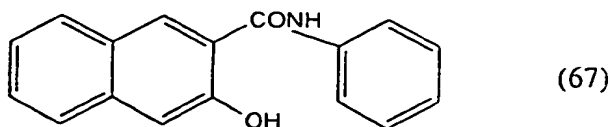
【0090】

【化141】



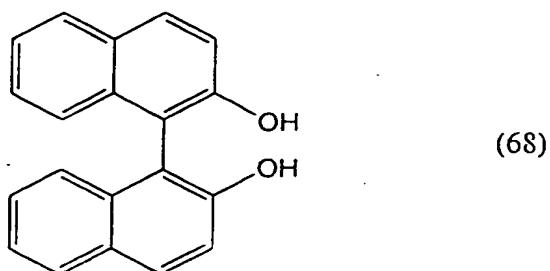
【0091】

【化 142】



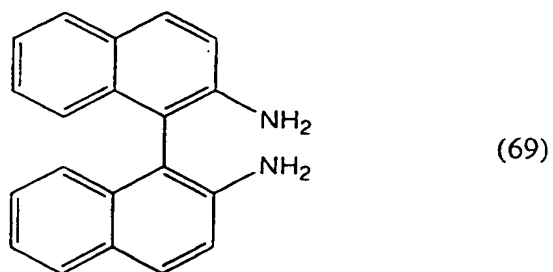
【0092】

【化 143】



【0093】

【化 144】



【0094】

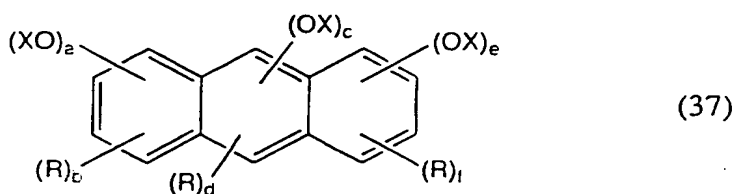
Arが一般式(7)または(8)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(



72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、アンスラロピンおよびその誘導体がとくに好ましい。

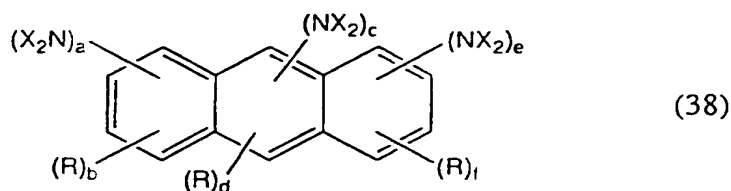
【0095】

【化145】



【0096】

【化146】



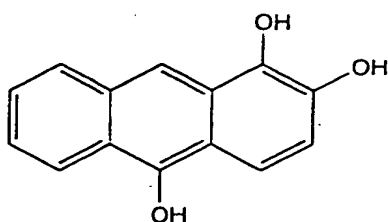
【0097】

(式(37)～(38)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0

または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq j+p+e \leq 8$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0 0 9 8】

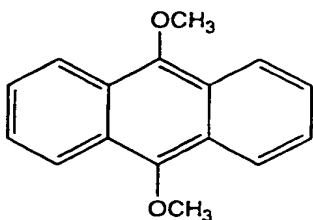
【化 1 4 7】



(70)

【0 0 9 9】

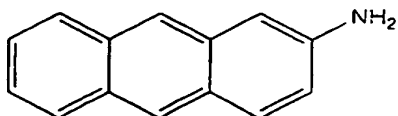
【化 1 4 8】



(71)

【0 1 0 0】

【化 1 4 9】



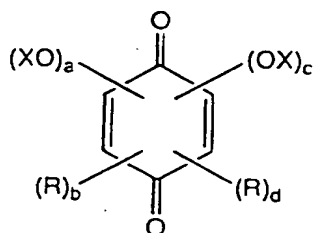
(72)

【0 1 0 1】

Arが一般式(9)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体が好ましい。

【0102】

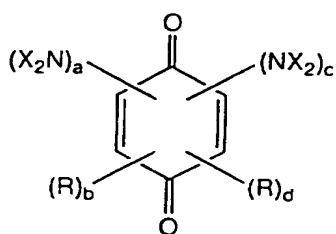
【化150】



(39)

【0103】

【化151】



(40)

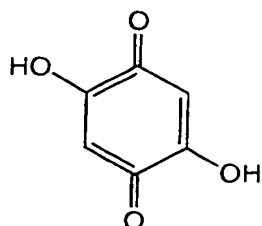
【0104】

(式(39)～(40)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、k、l、p、およびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $1 \leq k+p \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいて

もよい。)

【0 1 0 5】

【化 1 5 2】



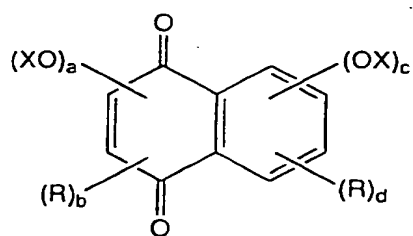
(73)

【0 1 0 6】

Arが一般式(10)または(11)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体が好ましい。

【0 1 0 7】

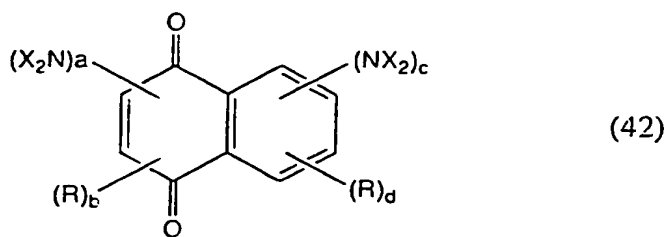
【化 1 5 3】



(41)

【0 1 0 8】

## 【化 154】

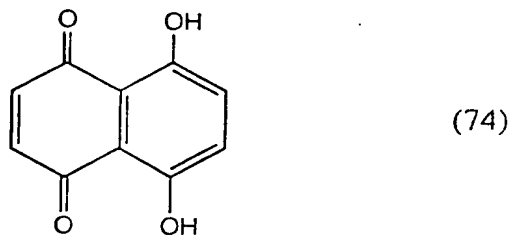


## 【0109】

(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、kおよびlは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq k+c \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

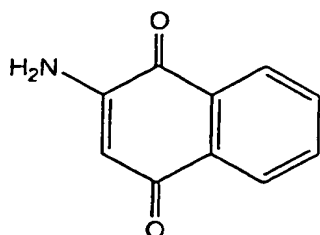
## 【0110】

## 【化 155】



【0111】

【化156】



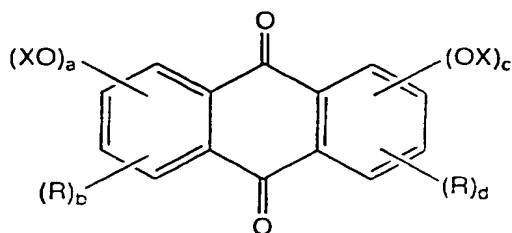
(75)

【0112】

Arが一般式(12)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー25およびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、キナリザリンまたは1,4-ジアミノアントラキノンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

【0113】

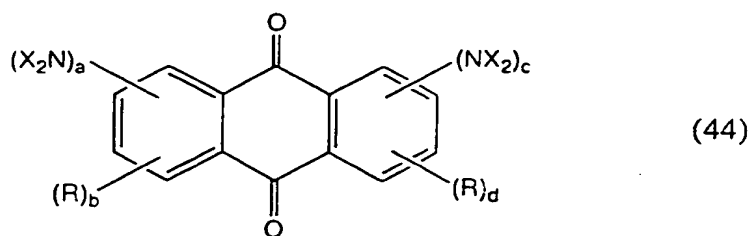
【化157】



(43)

【0114】

【化 158】

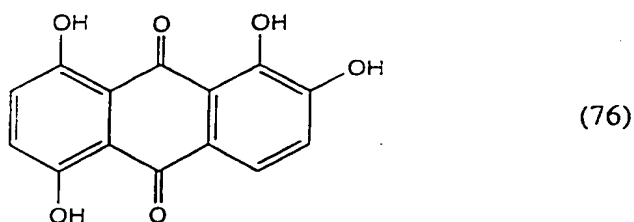


【0115】

(式(43)～(44)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

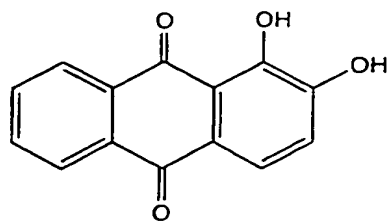
【0116】

【化 159】



【0 1 1 7】

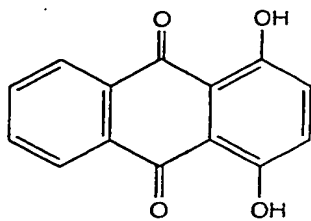
【化 1 6 0】



(77)

【0 1 1 8】

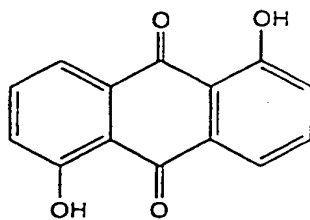
【化 1 6 1】



(78)

【0 1 1 9】

【化 1 6 2】

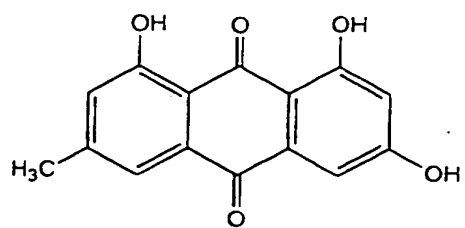


(79)

【0 1 2 0】



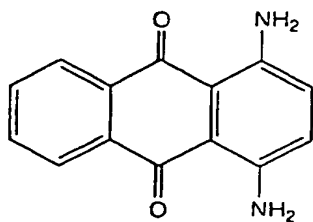
【化 163】



(80)

【0121】

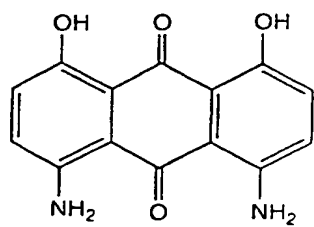
【化 164】



(81)

【0122】

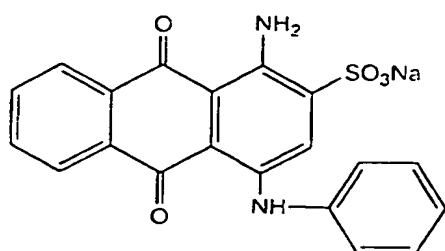
【化 165】



(82)

【0123】

## 【化 166】



(83)

## 【0124】

このような特定の化合物の使用量としては、共存するアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物のモル数に対して0.01～100モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは0.05～50モルの範囲であることである。

## 【0125】

また本発明は、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造された中空成形品用ポリエステルおよびその製造方法、並びにそのポリエステルを用いて製造された中空成形品を提供するものである。

## 【0126】

本発明のポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の少なくとも一種は金属またはその化合物であることが好ましい。また本発明のポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の別の少なくとも一種は有機化合物であることが好ましい。

## 【0127】

本発明のポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない金属またはその化合物とはNa, K, Rb, Cs, Be, Ca, Sr, Si, V, Cr, Ru, Rh, Pd, Te, Cuなどの金属またはそれらの化合物であり、好ましくは、Na, K, Rb, Cs, Be, Si, Cuまたはそれらの化合物である。これらの金属の化合物としては特に限定はされないが、例えば、これらのギ酸

、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。

## 【0128】

本発明の重縮合触媒を構成するポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない有機化合物としては、既に述べた一般式(1)および/または(2)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物が好ましい。

## 【0129】

本発明で用いられるポリエステルの重合に用いられる触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。また、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。

## 【0130】

本発明で用いられるポリエステルの重合に用いられる触媒の添加時期は、重縮合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。本発明で用いられるポリエステルの重合に用いられる触媒の添加方法は、粉末状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物と特定の化合物とを予め混合

したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

【0131】

なお、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物を併用して本発明のポリエステルを重合してもよい。ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは30ppm以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を50ppm以上にすると、透明性に優れた中空成型品を得ることが困難になる。ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは10ppm以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を20ppm以上にするとコスト的に不利となるため好ましくない。本発明で用いられるアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0132】

また、本発明で用いられるポリエステルの重合に用いられる触媒はチタン化合物、スズ化合物、コバルト化合物などの他の重合触媒をポリエステルの熱安定性および色調を損なわない範囲で共存させることが可能である。

【0133】

本発明で用いられるポリエステルの重合は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、ポリエチレンテレフタレートの場合はテレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。さらにポリエステルの分子量を増大させ、アセトアルデヒド含量を低下させるために固相重合を行ってもよい。また、これらの重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0134】

本発明のポリエステル重合用の触媒を用いたPETの重合は、上記のポリエステルの場合と同様に従来公知の方法で行うことができる。すなわち、テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを攪拌機付きのバッチ式オートクレープに仕込み、 $2.5\text{kgcm}^{-2}$ の加圧下 $245^{\circ}\text{C}$ にて、生成する水を系外へ留去しながらエステル化反応を行いビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造する。留去した水の量から計算してエステル化率が95%に達した時点で放圧する。ここに該触媒を添加し、窒素雰囲気下常圧にて $245^{\circ}\text{C}$ で10分以上攪拌する。引き続き、50分間を要して $275^{\circ}\text{C}$ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとして、さらに $275^{\circ}\text{C}$ 、0.1Torrで一定速度で攪拌を行いながら重縮合反応を行い固有粘度が $0.5\text{dlg}^{-1}$ 以上のPETを重合する。このうち重縮合反応に要した時間を重合時間と呼ぶ。

## 【0135】

本発明のポリエステル重合用の触媒は、活性パラメータ(AP)が $\text{AP}(\text{min}) < \text{T}(\text{min}) * 2$ を満たすものである。好ましくは、 $\text{AP}(\text{min}) < \text{T}(\text{min}) * 1.5$ であり、さらに好ましくは、 $\text{AP}(\text{min}) < \text{T}(\text{min})$ である。ただし、APは上記した方法により固有粘度が $0.5\text{dlg}^{-1}$ のPETを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは市販の三酸化二アンチモン、例えばALDRICH製のAntimony(III)oxide、純度99.999%を使用し、これを約 $10\text{gl}^{-1}$ の濃度となるようにエチレングリコールに $150^{\circ}\text{C}$ で約1時間攪拌して溶解させた溶液を、生成PET中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%になるように添加する。

## 【0136】

本発明におけるポリエステルの重合用の触媒を用いて重合したPETは、熱安定性指標(TD)が $\text{TD} < 25\%$ を満たさなければならない。ただし、TDは固有粘度 $0.6\text{dlg}^{-1}$ のPET1gをガラス試験管に入れ $130^{\circ}\text{C}$ で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で $300^{\circ}\text{C}$ 、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)である。好ましくは $\text{TD} < 22\%$ であり、さらに好ましくは $\text{TD} < 18\%$ である。TDが25%以上であるような触媒だと、この触媒を用いて重合したポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすくなり、著しい着色を招いてしまう。

## 【0137】

本発明におけるポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物とは、限界活性パラメータ (LP) が  $LP(\min) > T(\min) \times 2$  を満たすものである。ただし、LP は上記した方法により固有粘度が  $0.3 \text{dl g}^{-1}$  のポリエチレンテレフタレートと重合するのに要する時間 (min) を示す。また、本発明でいうポリエステル重合の触媒活性を実質的に有する触媒は、活性パラメータ (AP) が  $AP(\min) < T(\min) \times 2$  を満たすものである。好ましくは、 $AP(\min) < T(\min) \times 1.5$  であり、さらに好ましくは、 $AP(\min) < T(\min)$  である。

## 【0138】

本発明の主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートからなるポリエステルとは、エチレンテレフタレート単位を 85 モル% 以上含む線状ポリエステルであり、好ましくは 90 モル% 以下、さらに好ましくは 95 モル% 以上含む線状ポリエステルである。

## 【0139】

前記ポリエステルの共重合に使用されるジカルボン酸としては、イソフタル酸、ジフェニール-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

## 【0140】

前記ポリエステルの共重合に使用されるグリコールとしては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコールなどが挙げられる。

## 【0141】

さらに、前記ポリエステル中の多官能化合物からなるその他の共重合成分としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、ま

たグリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。これらの多官能化合物からなる共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。

#### 【0 1 4 2】

以上のようにアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物のように重合触媒として活性をほとんど有していないか、もしくは有していても十分な活性ではない金属化合物と特定の化合物を組み合わせた触媒を用いることで透明性、耐熱性に優れた安価な中空成型品用ポリエステルを得ることが出来る。

#### 【0 1 4 3】

本発明のポリエステルの極限粘度は、0. 5 7 ~ 0. 9 0 d l / g、好ましくは0. 5 8 ~ 0. 8 8 d l / g、さらに好ましくは0. 6 0 ~ 0. 8 5 d l / gの範囲である。0. 5 7 d l / g以下では、得られた中空成形品等の機械的特性が悪い。また、0. 9 0 d l / gを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、中空成形品が黄色に着色する等の問題が起こる。

#### 【0 1 4 4】

また、本発明のポリエステルの構成するジエチレングリコール量はグリコール成分の1. 5 ~ 5. 0 モル%、好ましくは1. 6 ~ 4. 5 モル%、更に好ましくは1. 7 ~ 4. 0 モル%である。ジエチレングリコール量が1. 5 モル%以下の場合、得られた中空成形品の透明性が悪くなる。またジエチレングリコール量が5. 0 モル%以上の場合、ポリエステル樹脂のガラス転移点が低下し、得られた中空成形品の耐熱性が低下し、また熱安定性が悪いため成形時にアセトアルデヒド含量の増加量が大となり、保香性に悪影響を与える。

#### 【0 1 4 5】

また、本発明のポリエステルのアセトアルデヒド含量は1 0 p p m以下、好ましくは8 p p m以下、更に好ましくは5 p p m以下である。アセトアルデヒド含

量が 10 ppm 以上の場合は、このポリエステルから成形された容器等の内容物の風味や臭い等が悪くなる。

【0146】

また、本発明のポリエステルの環状 3 量体の含有量は 0.35 重量%以下、好ましくは 0.33 重量%以下、さらに好ましくは 0.32 重量%以下である。本発明のポリエステルから耐熱性の中空成形品を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状 3 量体の含有量が 0.35 重量%以上含有する場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形品の透明性が非常に悪化する。

【0147】

本発明のポリエステルを用いた中空成形品は、一般に用いられる熔融成形法、即ちインジェクションブロー、ダイレクトブロー、延伸ブロー等の方法により成形することが出来る。

【0148】

延伸中空成形品を製造する場合は、公知のホットパリソン法またはコールドパリソン法等の方法を用いて本発明のポリエステルから、透明な、耐熱性に優れた中空成形品を作ることが出来る。本発明のポリエステルを用いて延伸中空成形品を製造する場合は、先ず射出成形により予備成形体を成形し、次いでこれを延伸ブロー成形してボトルに成形する。射出成形は、一般に約 265～約 300℃の射出温度、約 30～約 70 kg/cm<sup>2</sup> の射出圧力で実施し、予備成形体を成形する。この予備成形体の口栓部を熱処理して結晶化させる。このようにして得られた予備成形体を、コールドパリソン法の場合は約 80～約 120℃に予熱し、またホットパリソン法の場合は約 80～約 120℃になるように冷却する。この予備成形体をブロー金型中で約 120～約 210℃にて延伸ブロー成形し、次いで約 0.5～約 30 秒間熱処理する。延伸倍率は、通常、縦方向に 1.3～3.5 倍、周方向に 2～6 倍とするのがよい。

【0149】

また、本発明のポリエステルは、多層中空成形品用にも使用することが出来る。



## 【0150】

本発明のポリエステルには、リン系、硫黄系、アミン系等の安定剤やフェノール系、芳香族アミン系等の酸化防止剤を含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによってポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。リン系安定剤としては、リン酸ならびにトリメチルホスフェート等のリン酸エステル、亜リン酸、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスファイト等の亜リン酸エステル、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト等の亜ホスホン酸エステル、メチルホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸ならびにホスホン酸のモノあるいはジアルキルエステルなどが挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などが挙げられる。

また本発明のポリエステルには必要に応じて公知の核剤、安定剤、帯電防止剤、着色剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、滑剤、離型剤などの各種の添加剤を配合してもよい。

## 【0151】

本発明の方法に従ってポリエステルを重合した後に、ポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加、熱処理、水処理、溶剤処理などによって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

## 【0152】

## 【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、主な特性値の測定法を以下に説明する。

## 【0153】

(極限粘度(IV))

1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン/p-クロロフェノール(2:3重量比)混合溶媒中30℃での溶液粘度から求めた。

【0154】

(ジエチレングリコール含量 (以下「DEG含量」という))

メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーによりDEG量を定量し、全グリコール成分に対する割合 (モル%) で表した。

【0155】

(アセトアルデヒド含量 (以下「AA含量」という))

樹脂ペレット試料/蒸留水 = 1 g / 2 ml を窒素置換したガラスアンプルに入れて上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し濃度をppmで表示した。

【0156】

(ポリエステルの環状3量体含量)

樹脂ペレット試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加え希釈する。これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法により定量した。

【0157】

(ヘーズ (霞度%))

下記の成形体の胴部から切り取った切片について、日本電色 (株) 製ヘーズメータを用いて測定する。

【0158】

(成形体の成形)

乾燥したポリエステルを名機製作所製M-100射出成形機により、シリンダー温度290℃に於いて、10℃に冷却した段付平板金型で成形し、段付成形体を得る。この段付成形体は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mmの厚みの約3cm×約5cm角の成形板を階段状に備えたもので、1個の重量は約

146 gである。5 mm厚みの成形板をヘーズ（霞度％）測定に切り出して使用する。

# 【0159】

## 【実施例1】

ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートに対し、重縮合触媒として5g/l濃度の酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として0.3mol%とアリザリンを酸成分に対して0.2mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが $0.5 \text{ dl g}^{-1}$ に到達するまでに要した重合時間を表1に示す。また、上記方法でIVが $0.6 \text{ dl g}^{-1}$ のポリエチレンテレフタレートを重合し熱安定性指標（TD）を求めた。溶融試験後のIVならびにTDの値を表1に示す。PET樹脂のIVが0.60になったところでチップ状に取り出し、引き続き窒素雰囲気下で約205℃で固相重合を行った。得られたPETのIVは0.75、DEG含量は2.6mol%、AA含量は3.3 ppm、環状三量体含量は0.30重量%であった。得られたPETを前記の方法により成型した5 mm厚みの成形板のヘーズは4.7%と良好であった。

# 【0160】

## （実施例2～26、および比較例1～3）

触媒を変えた事以外は実施例1と同様の操作を行った。用いた触媒組成およびPETのIVが $0.5 \text{ dl g}^{-1}$ に到達するまでに要した重合時間、溶融試験後のIVならびにTDの値を表1、2、3、4、5に示す。ただし、添加量はPET中の酸成分に対する値である。金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。固相重合後、得られた成形板のヘーズを同じく表1、2、3、4、5に示す。比較例1～3は重合時間が長くなる欠点を有する。なお、得られたPETのDEG含量はいずれも1.7～3.5 mol%、AA含量は5 ppm以下、環状三量体含量は0.31重量%以下であった。

# 【0161】

## （比較例4）

触媒を三酸化アンチモンに変えた事以外は実施例 1 と同様の操作を行った。三酸化アンチモンの添加量は PET 中の酸成分に対してアンチモン原子として 0.05mol % とした。PET の IV が  $0.5 \text{ dl g}^{-1}$  に到達するまでに要した重合時間、溶融試験後の IV ならびに TD の値を表 5 に示す。また固相重合後、得られた成形板のヘーズを同じく表 5 に示す。得られたポリマーは熱安定性には優れているが、透明性が特に悪かった。なお、得られた PET の DEG 含量は 2.5 mol %、AA 含量は 5 p p m、環状三量体含量は 0.31 重量% であった。

## 【0 1 6 2】

## (比較例 5)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 2 と同様にして PET を重合しようとした。PET の IV が  $0.3 \text{ dl g}^{-1}$  に到達するまでに要した時間を表 6 に示す。

## 【0 1 6 3】

## (比較例 6)

酢酸ナトリウムを加えなかったこと以外は実施例 2 と同様にして PET を重合しようとした。PET の IV が  $0.3 \text{ dl g}^{-1}$  に到達するまでに要した時間を表 6 に示す。

## 【0 1 6 4】

## 【表 1】

|      | 重合触媒                       |          |            |                               |          | 成形板 |
|------|----------------------------|----------|------------|-------------------------------|----------|-----|
|      | 触媒組成                       | 添加量      | 重合時間(min)* | 溶融試験後IV(dlg <sup>-1</sup> )** | TD(%)*** |     |
| 実施例1 | 酢酸リチウム                     | 0.3mol%  | 55         | 0.46                          | 23       | 4.7 |
|      | アリザリン                      | 0.2mol%  |            |                               |          |     |
| 実施例2 | 酢酸ナトリウム                    | 0.1mol%  | 63         | 0.46                          | 23       | 3.5 |
|      | キナリザリン                     | 0.2mol%  |            |                               |          |     |
| 実施例3 | 酢酸カリウム                     | 0.05mol% | 59         | 0.5                           | 17       | 4.3 |
|      | モリン                        | 0.2mol%  |            |                               |          |     |
| 実施例4 | 酢酸マグネシウム                   | 0.03mol% | 85         | 0.48                          | 20       | 3.2 |
|      | 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン | 0.1mol%  |            |                               |          |     |
| 実施例5 | 酢酸カルシウム                    | 0.05mol% | 67         | 0.47                          | 22       | 3.3 |
|      | アリザリン                      | 0.1mol%  |            |                               |          |     |
| 実施例6 | 酢酸ストロンチウム                  | 0.2mol%  | 61         | 0.47                          | 22       | 4.5 |
|      | エモジン                       | 0.1mol%  |            |                               |          |     |
| 実施例7 | 酢酸バリウム                     | 0.1mol%  | 63         | 0.47                          | 22       | 5.3 |
|      | 1,4-ジアミノアントラキノン            | 0.5mol%  |            |                               |          |     |
| 実施例8 | 酢酸ベリリウム                    | 0.08mol% | 72         | 0.49                          | 18       | 3.7 |
|      | エビガロカテキンガラート               | 0.15mol% |            |                               |          |     |

\*: IV0.5dlg<sup>-1</sup>のPETを重合するのに要した重合時間。

\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

\*\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

特平 1 1 - 2 6 5 7 1

【0 1 6 5】

【表 2】

|        | 重合触媒                  |           |            |                                |          | 成形板 |
|--------|-----------------------|-----------|------------|--------------------------------|----------|-----|
|        | 触媒組成                  | 添加量       | 重合時間(min)* | 熔融試験後 IV(dlg <sup>-1</sup> )** | TD(%)*** |     |
| 実施例 9  | 酢酸ナトリウム               | 0.05mol%  |            |                                |          |     |
|        | カリックス[8]アレーン          | 0.08mol%  | 53         | 0.48                           | 20       | 3.1 |
| 実施例 10 | 酢酸コバルト                | 0.01mol%  |            |                                |          |     |
|        | キナリザリン                | 0.05mol%  | 80         | 0.46                           | 23       | 3.3 |
| 実施例 11 | 酢酸亜鉛                  | 0.008mol% |            |                                |          |     |
|        | 1,4-ジアミノアントラキノン       | 0.01mol%  | 85         | 0.47                           | 22       | 2.8 |
| 実施例 12 | 酢酸マンガン                | 0.02mol%  |            |                                |          |     |
|        | カリックス[8]アレーン          | 0.08mol%  | 50         | 0.5                            | 17       | 2.7 |
| 実施例 13 | 鉄(III)アセチルアセトネート      | 0.02mol%  |            |                                |          |     |
|        | 5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン | 0.05mol%  | 77         | 0.47                           | 22       | 3.6 |
| 実施例 14 | 酢酸ニッケル                | 0.1mol%   |            |                                |          |     |
|        | アンスラロピン               | 0.1mol%   | 85         | 0.47                           | 22       | 4.1 |
| 実施例 15 | ルテニウムアセチルアセトネート       | 0.05mol%  |            |                                |          |     |
|        | エスクレチン                | 0.2mol%   | 86         | 0.47                           | 22       | 3.8 |

\* : IV0.5dlg<sup>-1</sup>のPETを重合するのに要した重合時間。

\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

\*\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

特平 1 1 - 2 6 5 7 1

【 0 1 6 6 】

【 表 3 】



|       | 重合触媒   |                      |            |                               |          | 成形板     |  |
|-------|--|----------------------|------------|-------------------------------|----------|---------|--|
|       | 触媒組成   | 添加量                  | 重合時間(min)* | 溶融試験後IV(dlg <sup>-1</sup> )** | TD(%)*** | ヘース (%) |  |
| 実施例16 | ロジウムアセチルアセトネート<br>キナリザリン                       | 0.05mol%<br>0.1mol%  | 87         | 0.47                          | 22       | 4.5     |  |
| 実施例17 | 酢酸ビスマス<br>4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホ<br>ン酸二ナトリウム | 0.2mol%<br>0.1mol%   | 74         | 0.46                          | 23       | 4.6     |  |
| 実施例18 | 酢酸パラジウム<br>エモジン                                | 0.5mol%<br>0.5mol%   | 62         | 0.46                          | 23       | 6.9     |  |
| 実施例19 | 酢酸銀<br>アンスラロピン                                 | 0.1mol%<br>0.3mol%   | 79         | 0.46                          | 23       | 4.4     |  |
| 実施例20 | テトラブトキシジルコニウム<br>p-tert-ブチルカリックス[8]アレーン        | 0.05mol%<br>0.1mol%  | 50         | 0.49                          | 18       | 3.2     |  |
| 実施例21 | 塩化ハフニウム<br>キナリザリン                              | 0.07mol%<br>0.15mol% | 61         | 0.46                          | 23       | 4       |  |
| 実施例22 | 酢酸セシウム<br>エピガロカテキンガラート                         | 0.1mol%<br>0.1mol%   | 77         | 0.47                          | 22       | 3.7     |  |

\*: IV0.5dlg<sup>-1</sup>のPETを重合するのに要した重合時間。

\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテトラレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

\*\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテトラレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

特平 1 1 - 2 6 5 7 1

【 0 1 6 7 】

【 表 4 】

|       | 重合触媒                                      |                      |            |                               |          | 成形板 |
|-------|---|----------------------|------------|-------------------------------|----------|-----|
|       | 触媒組成                                      | 添加量                  | 重合時間(min)* | 溶融試験後IV(dlg <sup>-1</sup> )** | TD(%)*** |     |
| 実施例23 | 酢酸ルビジウム<br>1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキ<br>ノン | 0.05mol%             | 69         | 0.49                          | 18       | 4.5 |
| 実施例24 | 酢酸インジウム<br>2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル           | 0.05mol%<br>0.4mol%  | 115        | 0.47                          | 22       | 5.7 |
| 実施例25 | 酢酸ランタン<br>キナリザリン                          | 0.05mol%<br>0.05mol% | 94         | 0.47                          | 22       | 3.8 |
| 実施例26 | テトラエトキシシラン<br>モリン                         | 0.1mol%<br>0.2mol%   | 65         | 0.46                          | 23       | 4.4 |

\*: IV0.5dlg<sup>-1</sup>のPETを重合するのに要した重合時間。

\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテトラレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、  
窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

\*\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテトラレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、  
窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

特平 1 1 - 2 6 5 7 1

【 0 1 6 8 】

【 表 5 】

|       | 重合触媒             |           |            |                               |          | 成形板     |  |
|-------|------------------|-----------|------------|-------------------------------|----------|---------|--|
|       | 触媒組成             | 添加量       | 重合時間(min)* | 溶融試験後IV(dlg <sup>-1</sup> )** | TD(%)*** | ヘーズ (%) |  |
| 比較例 1 | 酢酸リチウム<br>キナリザリン | 0.005mol% | 166        | 0.52                          | 13       | 2.7     |  |
| 比較例 2 | 酢酸リチウム           | 0.3mol%   | 180以上      | -                             | -        | -       |  |
| 比較例 3 | アリザリン            | 0.2mol%   | 180以上      | -                             | -        | -       |  |
| 比較例 4 | 三酸化アンチモン         | 0.05mol%  | 66         | 0.46                          | 23       | 24.5    |  |

\*: IV0.5dlg<sup>-1</sup>のPETを重合するのに要した重合時間。

\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

\*\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【0169】

【表6】

|      | 重合触媒    |         |              |
|------|---------|---------|--------------|
|      | 触媒組成    | 添加量     | 重合時間(min)*** |
| 比較例5 | 酢酸ナトリウム | 0.1mol% | 144          |
| 比較例6 | キナリザリン  | 0.2mol% | 162          |

\*\*\*: IV0.3dlg<sup>-1</sup>のPETを重合するのに要した重合時間。

【0170】

【発明の効果】

本発明により、透明性および耐熱性に優れ、且つ安価な中空成形品を与えるポリエステル及びその製造方法、並びにそのポリエステルを用いて製造された中空成形品を提供することが可能である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 アンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒からなり、透明性および耐熱性に優れ、且つ安価な中空成形品を与えるポリエステル及びその製造方法、並びにそのポリエステルを用いて製造された中空成形品を提供する。

【解決手段】 アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物を用いることなく特定のパラメーターを満たす触媒を用いてポリエステルを重合する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名

東洋紡績株式会社